Zusammenfassung.

Es werden die Löslichkeitsunterschiede von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen mit grossen, komplexen Anionen diskutiert und die maximal zu erwartenden Löslichkeitsunterschiede, entsprechend einer Differenz der Gitterenergie der betrachteten Salzpaare $E_g \cong 0$, thermodynamisch berechnet.

Im Anschluss daran werden die Ergebnisse von Austauschversuchen mit $5 \cdot 10^{-3}$-n. Lösungen von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumchlorid an einem Überschuss von Ammoniumphosphormolybdat mitgeteilt und an Hand der vorangestellten thermodynamischen Betrachtungen diskutiert.

Laboratorium für anorg. Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

---

19. Fluorenacene und Fluorenaphene. Synthesen in der Indeno-fluorenreihe[1]). I. Cis-Fluorenacen (Indeno-(2',1':2,3)-fluoren)

von **Werner Deuschel.**

(5. XII. 50.)

1. Konstitution und Vergleich der isomeren Indenofluorene.

Die 5 möglichen Indeno-fluorene A, B, C, D und E stellen mit ihrem kondensierten Ringsystem aus 2 Fünf- und 3 Sechsringen das Anellierungsprinzip in der Fluorenreihe dar. Ihre Konstitution ergibt sich aus der alternativen Angliederung von 3 Sechs- und 2 Fünfringen in linearer und angularer Richtung. Bei den linearen Isomeren treten infolge von cis- und trans-Stellung der Methylenbrükken 2 Formen auf (D und E), während bei den angularen, ausser einer trans-Form (A), noch 2 cis-Formen mit endo- und exo-Stellung der Methylenbrücken möglich sind, je nachdem, ob beide in den kleineren Winkel (C) oder aus ihm heraus gerichtet sind (B).

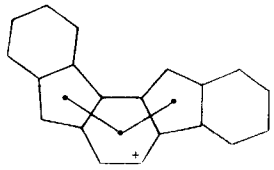
Wie aus den Konstitutionsformeln hervorgeht, sind die drei cis-Isomere B, C, D spiegelsymmetrisch und die lineare trans-Form E drehsymmetrisch, während die Form A unsymmetrisch gebaut ist. Man ist daher leicht versucht, die entsprechenden vollaromatischen Pentacyclen zu einem Vergleich heranzuziehen und eventuell nach einem Anellierungseffekt zu suchen, wie ihn *E. Clar*[2]) für kondensierte Ringsysteme definiert hat. Da indessen noch grosse Schwierigkeiten bestehen, den inneren Bau und die energetischen

[1]) Herrn Professor Dr. *Louis Chardonnens* möchte ich für die wertvolle Anregung sowie die zahlreichen guten Ratschläge zu dieser Arbeit bestens danken.

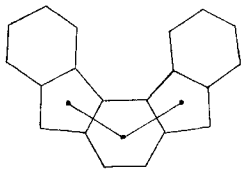
[2]) *E. Clar*, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin 1941.

Verhältnisse des Fluorens selbst klarzustellen, lassen sich für die Indeno-fluorene zunächst nur solche Aussagen machen, die von den jetzigen Kenntnissen ihres Stammkohlenwasserstoffes hergeleitet werden können.

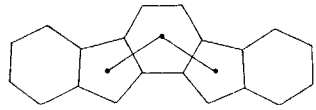
Wie für das Fluoren angenommen wird, müssen auch die Indeno-fluorene planare Struktur besitzen[1]). Ebenfalls sind die beiden Fünfringe als reguläre Fünfecke anzunehmen. Das von *Hughes*[2]) beim Fluoren festgestellte Bestreben der beiden Benzolkerne, sich durch Deformation ihrer Winkel dem Diphenylsystem anzunähern, würde hier zu interessanten Überlagerungen am mittleren Benzolkern führen, die bei den einzelnen Isomeren verschiedene Effekte hervorbringen müssten. Ähnliches gilt wohl auch für den *Mills-Nixon*-Effekt, den *Lothrop*[3]) für die Fluorenmolekel untersucht hat.



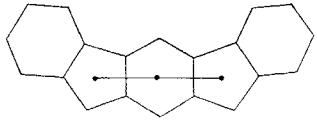
A
ang.-trans-Form
Indeno-(1′,2′:1,2)-fluoren[4])



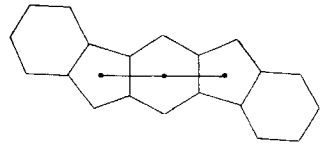
B ang.-exo-cis-Form
Indeno-(2′, 1′:3, 4)-fluoren



C ang.-endo-cis-Form
Indeno-(2′, 1′:1, 2)-fluoren



D lin.-cis-Form
Indeno-(2′, 1′:2, 3)-fluoren



E lin.-trans-Form
Indeno-(1′, 2′:2, 3)-fluoren

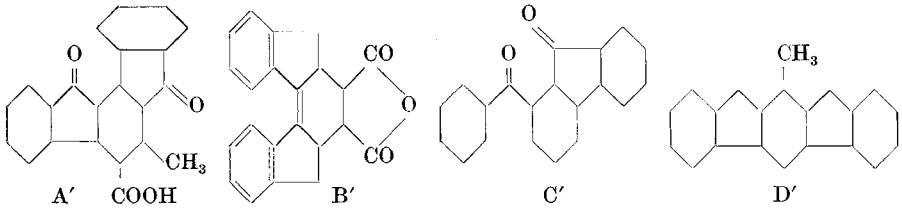
Was die Reaktionsfähigkeit der beiden Methylene und die der äusseren Benzolkerne anbelangt, wird man nicht fehlgehen, eine weitgehende Analogie zum Fluoren anzunehmen. Schwieriger wird in dieser Hinsicht die Beurteilung des mittleren Benzolkernes. Versucht man beispielsweise bei den einzelnen Isomeren die dem Fluoren eigene Reaktivität in 2,7-Stellung bei ihm festzulegen, so bietet sich nur bei den Isomeren A und B die Möglichkeit dazu. Bei den anderen sind diese Kohlenstoffe durch die Methylen- oder Diphenylbindungen besetzt. Dabei besitzt B infolge seiner Symmetrie zwei gleichwertige Kohlenstoffe, während bei A nur das mit + bezeichnete Atom in Frage kommt.

Diese nur kurz angestellten Betrachtungen führen unweigerlich zu der Vermutung, dass dem mittleren Benzolkern eine besondere Bedeutung in der Molekel der isomeren Indeno-fluorene zukommt und es wäre daher nicht sehr verwunderlich, wenn sich an ihm Gesetzmässigkeiten feststellen liessen, die einen Anellierungseffekt in der Indeno-fluorenreihe darstellen würden.

[1]) *J. H. Weisburger, E. K. Weisburger & F. Earl Ray*, Am. Soc. **72**, 4250 (1950).
[2]) *E. D. Hughes, C. G. LeFèvre & R. I. LeFèvre*, Soc. **1937**, 202.
[3]) *Warren C. Lothrop*, Am. Soc. **61**, 2115 (1939).
[4]) Bezifferung nach *Beilstein*'s Handbuch der organischen Chemie, V. Band, 4. Aufl.

2. Überblick der bisher dargestellten Ringsysteme und Vorschlag für ihre Bezeichnung und Bezifferung.

Die Untersuchungen auf dem Gebiet der Indeno-fluorene wurden durch den eigenartigen Verlauf der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Acetessigester durch *Gabriel*[1]) 1884 eingeleitet und von *Errera*[2]) sowie später *Radulescu*[3]) weitergeführt. *Gabriel* erhielt eine Diketo-carbonsäure A′, die er Phtalaconcarbonsäure nannte. Der sich daraus ableitende Kohlenwasserstoff Phtalacen, stellte sich als 3-Methyl-indeno-(1′,2′:1,2)-fluoren dem Ringsystem A zugehörig heraus. Im Rahmen gleicher Untersuchungen wurde von *Errera* das Ringsystem D im Iso-phtalacen D′ erkannt und seine Konstitution durch Synthese sichergestellt. Indessen führte das Studium der Diensynthese erst in den dreissiger Jahren zu den Ringsystemen B und C. B wurde dabei von *Strauss*[4]) aus Bi-indenyl und Maleinsäure-anhydrid als Di-benzylen-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid B′ erhalten und C aus 1,4-Diphenylbutadien und Maleinsäure-anhydrid mit anschliessender Aromatisierung und Ringschluss als Keto-indeno-fluorenon C′ von *Weizmann*[5]) synthetisiert. Das Ringsystem E ist nach der mir zugänglichen Literatur noch nicht bekannt. Als einziger Stammkohlenwasserstoff dieser Reihe wurde das Indeno-(1′,2′:1,2)-fluoren A von *Radulescu*[6]) aus Bi-indon und β-Jod-propionsäureester über den Keto-indeno-fluoren-3-carbonsäureester mit anschliessender Decarboxylierung und Zinkstaubdestillation erhalten und von ihm in Anlehnung an vollaromatische kondensierte Ringsysteme mit „ortho-trans-Fluoracen" bezeichnet.



A′ B′ C′ D′

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, ist die Bezeichnung Fluoracen bisher nur von *Radulescu*[6])[7]) angewandt worden. Nach den von der Internationalen Nomenklatur-Kommission angenommenen Regeln ist die Bezeichnung Indeno-fluoren mit Angabe der Verknüpfungsstelle massgebend. Da es sich jedoch um eine abgeschlossene Körper-

[1]) *S. Gabriel*, B. **17**, 1389, 1397 (1884).

[2]) *G. Errera*, G. **37**, II, 624 (1907); **38**, II, 588 (1908); *G. Errera & Vaccarino*, G. **39**, I, 1 (1909); *D. Marotta*, G. **41**, II, 59 (1911).

[3]) *D. Radulescu & V. Georgescu*, Bl. [4] **37**, 1187 (1925).

[4]) *F. Strauss, R. Kühnel & R. Hansel*, B. **66**, 1847 (1933).

[5]) *Ch. Weizmann, E. Bergmann & L. Haskelberg*, Soc. **1939**, 391.

[6]) *D. Radulescu & M. Alexa*, C. **1943**, I, 622.

[7] *D. Radulescu & V. Georgescu*, Bl. [4] **37**, 1187 (1925).

klasse mit dem Grundbaustein Fluoren handelt, die durch die lineare und angulare Anellierung eines Indenanteils in Analogie zu den Acenen und Phenen der Benzolkohlenwasserstoffe steht und zudem aus der Struktur — wie im vorhergehenden Abschnitt auseinandergelegt wurde — gesetzmässige Eigenschaften vermutet werden können, erscheint die spezielle Bezeichnung Fluoren-acen und Fluoren-phen gerechtfertigt. Es wird daher für die Unterscheidung der einzelnen Isomere folgender Vorschlag für ihre Bezeichnung und Bezifferung gemacht:

1. Die *angularen* Formen A, B, C werden als Fluorenaphene[1]) bezeichnet und durch Angabe von *trans* (A), *exo-cis* (B) und *endo-cis* (C) voneinander unterschieden.

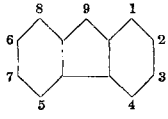
2. Die *linearen* D und E mit Fluorenacene, *cis* (D) und *trans* (E).

3. Zur Bezifferung wird die Formel gemäss den Angaben von *Patterson*[2]) so angeschrieben, dass möglichst viele Ringe in linearer Richtung horizontal und die restlichen nach rechts oben zu liegen kommen und die Methylengruppe des horizontal gelegenen Fluorenanteils nach oben zeigt.

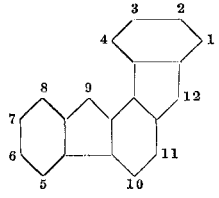
4. Die Bezifferung erfolgt vom *rechten* äusseren Benzolkern aus genau wie im Fluoren mit 1—4 und geht beim *linken* äusseren Benzolkern nach demselben Prinzip weiter (5—8); bei den trans-Isomeren A und E ist deshalb Umkehrung des Drehsinns erforderlich.

5. Die Methylene der beiden Fünfringe erhalten grundsätzlich die Ziffern 9 und 12.

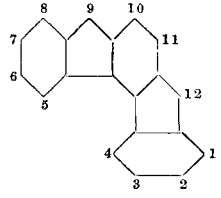
6. Die beiden Kohlenstoffatome des mittleren Ringes werden immer mit 10 und 11 bezeichnet, so dass 10 möglichst nahe zu 9 und 11 zu 12 zu liegen kommt, massgebend ist dabei 9 und 10.



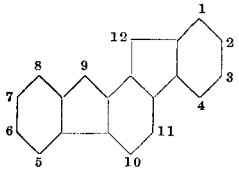
Fluoren



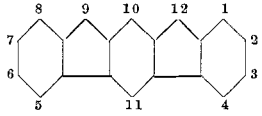
trans-Fluorenaphen



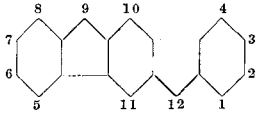
exo-cis-Fluorenaphen



endo-cis-Fluorenaphen



cis-Fluorenacen



trans-Fluorenacen

[1]) Der Buchstabe a ist zur leichteren Aussprache eingefügt.

[2]) *Austin M. Patterson*, Am. Soc. **47**, 543 (1925).

Diese Bezifferung hat den grossen Vorteil, dass die äusseren Benzolkerne sowie die Methylene in allen Isomeren dieselbe Bezeichnung tragen wie im Fluoren; 9 steht immer neben 8 und 12 neben 1. Die bis jetzt noch ungeklärte Sonderstellung der beiden freien Kohlenstoffatome im mittleren Benzolkern ist durch 10 und 11 klar hervorgehoben. Wie im Fluoren geben die durch 3 teilbaren Ziffern Stellen niedrigster (3,6) oder höchster (9,12) Reaktionsfähigkeit an.

Die dem Fluorenon entsprechenden Mono- und Diketone lassen sich vorteilhaft mit Fluorenacenon-(9) (bzw. 12) und Fluorenacendion bezeichnen. So ergibt die Anwendung der vorgeschlagenen Nomenklatur auf einige der oben angeführten Verbindungen leicht erfassbare Bezeichnungen:

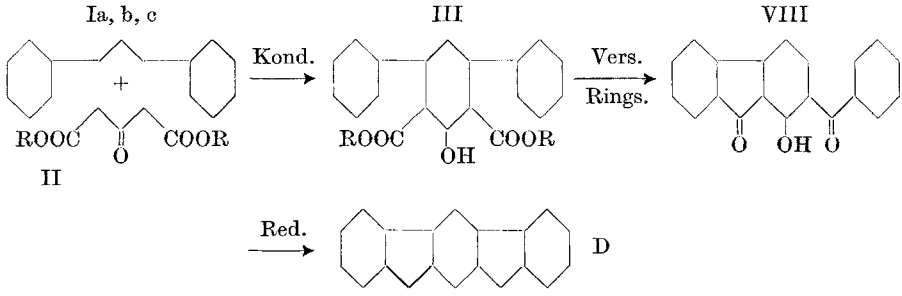
Phtalacen:	11-Methyl-trans-fluorenaphen
Phtalacon-carbonsäure:	11-Methyl-trans-fluorenaphendion-10-carbonsäure
Iso-phtalacen:	10-Methyl-cis-fluorenacen
Ortho-trans-Fluoracen:	trans-Fluorenaphen
Indeno-(2′,1′:2,3)-fluoren:	cis-Fluorenacen.

Neben der zur Registrierung erforderlichen Bezeichnung Indenofluorene wird in diesem Text von jetzt an nur noch die neue Nomenklatur verwendet.

3. Synthese des cis-Fluorenacens D.

Allgemeiner Synthesenweg von D.

Um eindeutig zum Ringsystem D zu gelangen, wurde der Weg über den doppelten Ringschluss einer 4,6-Diphenyl-isophtalsäure gewählt, deren Synthese mit einfachen Mitteln möglich sein musste. Dazu wurde ein Derivat mit kondensationsfähigem 1,3-Diphenylpropan-System, Ia, b, c, mit Aceton-dicarbonsäureester (II) zum Diphenyl-oxy-isophtalsäureester III kondensiert. Dieser konnte nach Verseifung durch Ringschluss in das 10-Oxy-fluorenacendion (VIII) übergeführt werden, woraus durch Reduktion der Kohlenwasserstoff D erhalten wurde.

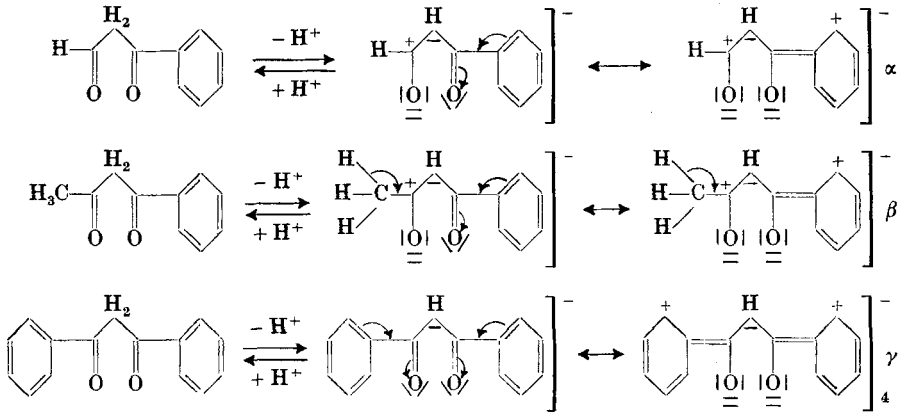


Kondensationsversuch von Dibenzoyl-methan (Ia) mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester (II).

Als kondensationsfähiges System wurde zunächst Dibenzoyl-methan Ph–CO–CH_2–CO–Ph (Ia) verwendet. Bis jetzt ist es aber noch nicht gelungen, mit basischen Katalysatoren und Kondensationsmitteln das gesuchte Reaktionsprodukt III zu erhalten.

Zur Erklärung des negativen Verlaufs dieser Reaktion geben die von *Prelog* und Mitarbeitern[1]) durchgeführten Versuche, β-Dicarbonyl-Verbindungen des Typs Ia (anstatt Ph, Ph:H, H; CH_3, H; CH_3, CH_3; Ph, H und Ph, CH_3) mit II zu den entsprechenden Phenoldicarbonsäureestern zu kondensieren, einen aufschlussreichen Hinweis. Während die Kondensation der rein aliphatischen Verbindungen mit Natriumäthylat zu guten Ausbeuten führt, fällt diese beim Benzoyl-acetaldehyd (Ph, H) schon merklich ab und ergibt schliesslich beim Benzoyl-aceton (Ph, CH_3) nur noch 47% der Theorie nach Abzug reichlich zurückgewonnenen Ausgangsmaterials.

Diese experimentell festgestellten Tatsachen des Abfallens der Reaktionsfreudigkeit in der Reihe: Benzoyl-acetaldehyd, Benzoyl-aceton und Dibenzoyl-methan lassen sich an Hand der Konjugations- und Resonanzeffekte erklären, die bei ihrer Elektromerisierung auftreten. Zum Zustandekommen der Kondensation ist es nämlich erforderlich, dass wenigstens eines der beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome eine genügend ausgeprägte Elektronenlücke bildet, in die sich das freie Elektronenpaar des Carbeniations von II einlagern kann[2])[3]). Während an der Prototropiefähigkeit des Aceton-dicarbonsäureesters in Gegenwart basischer Katalysatoren nicht gezweifelt werden kann, muss die Erklärung der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der drei β-Dicarbonyl-Verbindungen in ihrer verschiedenen Elektromerie liegen. Berücksichtigt man dabei die Konjugation der Phenyle und die Überkonjugation des Methyls mit den beiden Carbonylen, so ergibt sich, dass in den mesomeren Resonanzformeln α, β, γ der drei β-Dicarbonyl-Verbindungen die Ausbildung der Elektronenlücke immer mehr gehindert wird.



In der Resonanzformel α erkennt man das reaktive Oxymethylen-acetophenon, in β macht sich schon der Einfluss der Methylgruppe bemerkbar und in der symmetrischen Formel γ erscheint jede Anlagerungsmöglichkeit eines Carbeniations an ein Carbonyl ausgeschlossen.

Da also dieser Weg wenig aussichtsreich erschien, wurden zwei andere Wege beschritten, die schliesslich zu guten Resultaten führten.

[1]) *V. Prelog, O. Metzler & O. Jeger*, Helv. **30**, 675 (1947).

[2]) *H. Heneka*, B. **81**, 197 (1948).

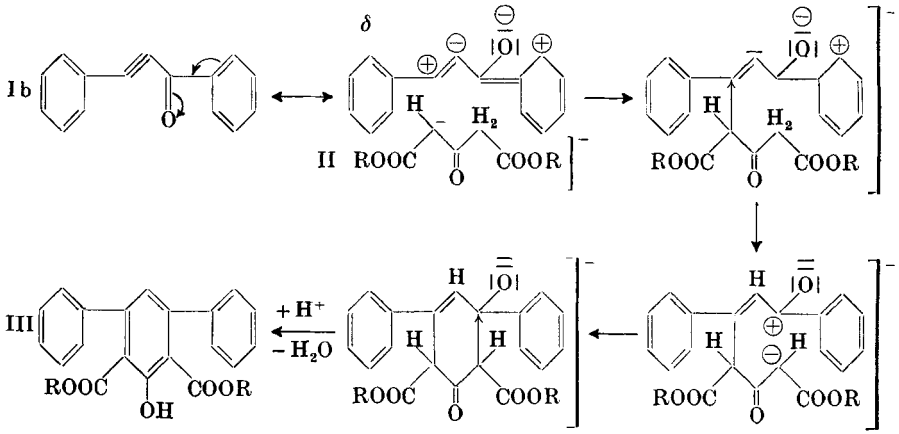
[3]) *G. Wittig, N. Todt & K. Nagel*, B. **83**, 110 (1950).

[4]) Die Basizität dieser Anionen ist geringer als diejenige des Aceton-dicarbonsäureester-Anions und steigt von α zu β nach γ an.

Kondensation von Phenyl-benzoyl-acetylen (Ib) mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester (II) zu 4,6-Diphenyl-2-oxy-isophtalsäure-diäthylester (III).

Verwendet man das sehr reaktionsfähige Phenyl-benzoyl-acetylen (Ib), so verläuft die Kondensation mit II sehr leicht in alkoholischer Lösung durch Natriumäthylat in katalytischen Mengen unter Rückfluss oder im Molverhältnis 1:1 bei 40°. In beiden Fällen erfolgt die Reaktion unter Rotfärbung. Im ersten muss ihr Verschwinden abgewartet werden, im zweiten fällt sofort das Natriumsalz des Kondensationsproduktes als gelber Niederschlag aus.

Die Erklärung für den leichten Verlauf der Reaktion liegt auch hier in der mesomeren Resonanzformel δ. Während die Carbonylgruppe nach wie vor mit ihrem Phenyl in vollkommene Resonanz tritt, entfällt der Konjugationseffekt zwischen der Acetylenbindung und dem anderen Phenyl[1]).



Da jedoch Ib kein bequemes Ausgangsmaterial darstellt und zudem die Kondensation wegen der Bildung von Ia, das in einigen Versuchen isoliert werden konnte, nur schlechte Ausbeuten ergibt, wurde der nachfolgende Weg eingeschlagen und in seinen einzelnen Stufen weitgehend ausgebaut.

Kondensation von Benzal-acetophenon (Ic) mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester (II) zum 3,5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-dicarbonsäure-(2,6)-diäthylester (IV) und Aromatisierung zu III.

Zum Oxy-isophtalsäureester III gelangt man durch Kondensation des viel leichter als Ib zugänglichen Benzal-acetophenons

[1]) Der Konjugationseffekt müsste sich im Phenyl-acetylen durch Auftreten eines Dipolmomentes äussern, aber schon Styrol ist momentlos. Vgl. *B. Eistert*, Chemismus und Konstitution, S. 128—129, Stuttgart 1948.

(Chalkon) (Ic) mit II in Äthanol und Piperidin zum Diphenyl-cyclohexenon-dicarbonsäureester IV, der dann zu III aromatisiert wird (Formeln s. S. 178). IV wird dabei in sehr guter Ausbeute (bis zu 90%) direkt in Form farbloser Nadeln vom Smp. 130—132° erhalten und kann ohne weitere Reinigung zur Aromatisierung verwendet werden.

Die Aromatisierung kann mit N-Bromsuccinimid über den isolierbaren 3,5-Diphenyl-4-brom-cyclohexen-(2)-on-(1)-dicarbonsäure-(2,6)-diäthylester (V) durch einfaches Erhitzen desselben auf dem Wasserbad im Vakuum oder durch Kochen in Pyridin geschehen. Der Versuch, mittels Brom in Eisessig nach *Kenner & Shaw*[1]) zu aromatisieren, scheitert an der zu langsamen Addition in der Kälte. Sie gelingt allerdings, wenn man ohne Kühlung im direkten Sonnenlicht arbeitet. Dies führt jedoch zum frühzeitigen Einsetzen der Bromwasserstoff-Abspaltung, unter dessen Einfluss schon merkliche Verseifung von III und IV eintritt. Da bei Cyclohexenon-Derivaten, Cyclohexan u. a. bereits Aromatisierung unter Substitution durch Brom beobachtet wurde[2]), ist auch hier anzunehmen, dass das frühzeitige Auftreten von Bromwasserstoff nicht allein einer sekundären Abspaltung, sondern auch einem Substitutionseffekt zuzuschreiben ist. Diese Möglichkeit führte zu einem neuen Aromatisierungs-Verfahren durch direkte Einwirkung von Brom bei erhöhter Temperatur, wobei die empfindlichen Carbäthoxy-Gruppen nicht merklich verseift werden. Es schliesst sich eng an das Verfahren von *Zeile*[3]) einer substituierenden Bromierung in Allyl-Stellung an, das in Essigester bei Zimmertemperatur unter Zusatz von Acetamid zur Bindung des entstehenden Bromwasserstoffs arbeitet und theoretische Ausbeuten an Rohbromid ergibt. Unter denselben Bedingungen tritt beim Cyclohexenon-Derivat IV erst nach mehreren Wochen Reaktion ein, die allerdings direkt zum aromatisierten Dicarbonsäureester III führt. Man muss deshalb in siedendem Essigester und unter Zusatz katalytischer Mengen N-Bromsuccinimid arbeiten. (Benzoylperoxyd hat sich nicht als wirksam genug erwiesen.) Die nach einiger Zeit ausfallende, kristallisierte Additionsverbindung von Bromwasserstoff an Acetamid kann nach dem Erkalten bequem abfiltriert werden. Nach üblicher Aufarbeitung der Essigesterlösung und eventueller Nachbehandlung mit Pyridin erhält man das rohe Aromatisierungsprodukt III in sehr guter Ausbeute. Verseifungsprodukte können mit Natriumhydrogencarbonat nicht in wägbaren Mengen erhalten werden. Die hier vorwiegend angewandte Isolierung über das Kaliumsalz IIIa, das beim Zusatz von 15-proz. Kalilauge zu einer alkoholischen Lösung von III sofort als feine Nädelchen ausfällt, ergab in mehreren Versuchen Ausbeuten zwischen 70 und 80%.

[1]) *J. Kenner & H. Shaw*, Soc. **1931**, 769.
[2]) *S. Olsen*, B. **81**, 131 (1948).
[3]) *K. Zeile & H. Meyer*, B. **82**, 282 (1949).

Durch Zerlegen des aus Äthanol umkristallisierten Kaliumsalzes, erhält man nach Chromatographie an Aluminiumoxyd in Benzol-Petroläther den reinen Oxy-isophtalsäureester III. Die Anwesenheit der phenolischen Gruppe ergibt sich aus der Eisen(III)-chlorid-Färbung sowie ihrer Acylier- und Alkylierbarkeit. Aus seinem Kaliumsalz IIIa lassen sich mit p-Brombenzoylchlorid das p-Brombenzoat IIIb und mit Dimethylsulfat der Methoxy-isophtalsäureester IIIc erhalten.

Verseifung von III zu 4,6-Diphenyl-2-oxy-isophtalsäure (VI) und von IIIc zu 4,6-Diphenyl-2-methoxy-isophtalsäure (VIa).

Das Kaliumsalz IIIa des Oxy-isophtalsäureesters III kann direkt mit 20-proz. methanolischer Kalilauge über das Kaliumsalz der Säure VI oder mit wässeriger methanolischer Kalilauge durch Kochen am Rückfluss in guter Ausbeute verseift werden. Die Reinigung erfolgt am besten durch längeres Schütteln ihrer Natriumhydrogencarbonat-Lösung mit Kohle. Die reine Säure (schöne, farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt 211—212°) gibt als aromatische o-Oxy-carbonsäure eine Eisen(III)-chlorid-Färbung und kann mit Glaspulver vermischt leicht zum 3,5-Diphenyl-phenol (VII) decarboxyliert werden. Dieses besitzt die von *Kenner & Shaw*[1]) sowie *Petrow*[2]) angegebenen Eigenschaften: unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung, Eisen(III)-chlorid-Reaktion negativ. Schmelzpunkt nach Hochvakuum-sublimation und Kristallisation aus Gasolin 93,5—94°.

In gleicher Weise erhält man die Methoxysäure VIa vom Zersetzungspunkt 235—236° bei der Verseifung von IIIc in 15-proz. methanolischer Kalilauge.

Ringschluss von VI zu 10-Oxy-cis-fluorenacendion VIII und von VIa zu 10-Methoxy-cis-fluorenacendion VIIIa.

Der doppelte Ringschluss von VI und VIa erfolgt am besten mit konzentrierter Schwefelsäure. Während dieser mit VI bei Zimmertemperatur oder auf dem siedenden Wasserbad erfolgen kann, muss er bei VIa wegen der Verseifungsgefahr der Methoxygruppe unter Eiskühlung geschehen. Die Aufarbeitung erfolgt in beiden Fällen durch Eingiessen in Eiswasser, wobei das Oxy- und das Methoxy-fluorenacendion VIII und VIIIa jeweils als gelber Niederschlag anfallen. VIII bildet feine, gelborange Nädelchen vom Smp. 348—349°. Unter dem Einfluss von Alkalien wird es schön rot und kann in diesem Zustand auch auf Leinen gebracht werden. In benzolischer Lösung ist es gelb und gibt beim Durchschütteln mit Alkalien oder Leitungswasser einen Farbumschlag nach Rot. Dieser wird mit Säuren wieder in Gelb

[1]) *J. Kenner & H. Shaw*, Soc. **1931**. 769.
[2]) *A. D. Petrow*, B. **62**, 644 (1929).

zurückverwandelt. Aus diesem Grunde darf bei der Aufarbeitung zum Auswaschen nur destilliertes Wasser verwendet werden. An Aluminiumoxyd wird es mit roter Farbe adsorbiert und kann nur schwierig wieder eluiert werden. Diese Erscheinungen sind auf die ortho-Ständigkeit der Hydroxylgruppe zu den beiden Ketogruppen zurückzuführen und finden ihr klassisches Beispiel in den 1-Oxyanthrachinonen. VIIIa kann dagegen durch Chromatographie in Benzol oder Chloroform an Aluminiumoxyd gereinigt werden, da es infolge der Verätherung der Hydroxylgruppe die oben angeführten Eigenschaften nicht mehr zeigt. Seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist merklich grösser als diejenige von VIII. Rein bildet VIIIa feinste, hellgelbe Nädelchen vom Smp. 255°. Beide Fluorenacendione lassen sich ineinander überführen und geben gut charakterisierte Bis-phenylhydrazone.

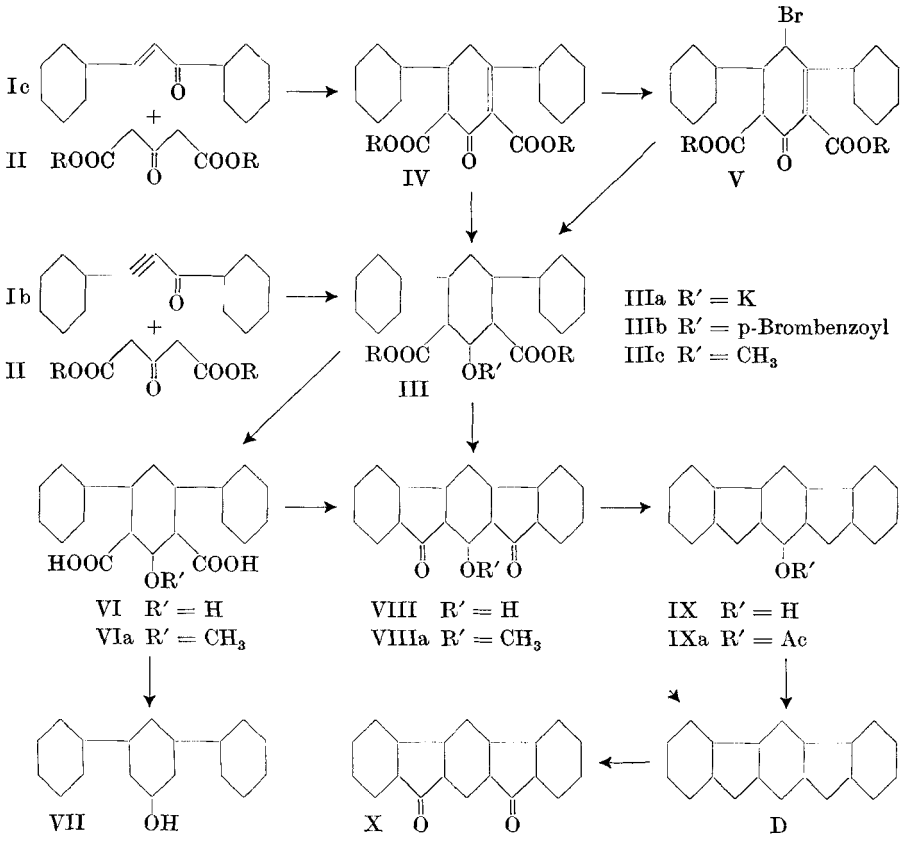
Reduktion von VIII zum 10-Oxy-cis-fluorenacen (IX) und zum cis-Fluorenacen (D).

Die Reduktion der beiden Ketogruppen von VIII lässt sich am vorteilhaftesten nach *Wolff-Kishner* durchführen. Sie kann auch in siedendem Pyridin mit Zinkstaub und Essigsäure erfolgen, führt dann aber zu einem weniger reinen Produkt. Das Oxy-fluorenacen IX wird nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther und Hochvakuumsublimation in seidenglänzenden, fast farblosen Nadeln erhalten, die trotz mehrfacher Reinigung unscharf bei 205° schmelzen. Es ist wie VII unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung und zeigt keine charakteristische Eisen(III)-chlorid-Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich gut mit gelbroter Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz. Zu seiner Charakterisierung eignet sich das Acetylderivat.

Um zum Kohlenwasserstoff D zu gelangen, wurden zahlreiche Versuche mit dem Oxy-diketon VIII angestellt. Es erschien zunächst aussichtsreich, D direkt aus VIII durch die von *E. Clar*[1]) ausgearbeitete Methode der Zinkstaubschmelze zu gewinnen. Dieses elegante und leicht auszuführende Verfahren besteht im Zusammenschmelzen von feuchtem Zinkchlorid und Natriumchlorid mit einer Mischung von Zinkstaub und der Substanz bei Temperaturen bis über 300°. Bei dieser Ausführungsform konnte bei VIII nur die Reduktion der beiden Ketogruppen zu Methylenen erzwungen werden, während das phenolische Hydroxyl trotz mannigfacher Variation der Temperatur und der Mischungsart nicht abreduziert wurde. Ausserdem war das so erhaltene Oxy-fluorenacen mit einer schwierig abtrennbaren roten Verunreinigung behaftet und lieferte daher unbefriedigende Ausbeuten. Es wurde dann versucht, das Zinkchlorid des

[1]) *E. Clar*, B. **72**, 1645 (1939).

Clar'schen Verfahrens durch das bei 220° unzersetzt siedende Pyridinhydrochlorid zu ersetzen, was erlaubt, unter Rückfluss und längere Zeit zu reduzieren. Es konnten Mischungen ausgearbeitet werden, die bei Normaldruck auf über 300° unter Rückfluss erhitzt werden konnten. Aber auch damit gelang es trotz längerer Einwirkung nicht, die phenolische Hydroxylgruppe abzureduzieren. Es blieb schliesslich nur noch die klassische Methode der Destillation über Zinkstaub, die naturgemäss nur sehr schlechte Ausbeuten lieferte. Da es sich dabei als unzweckmässig erwies, vom hochschmelzenden Oxy-diketon VIII auszugehen, wurde ein durch Reduktion in Pyridin-Zink-Eisessig gewonnenes Rohprodukt des Oxy-fluorenacens IX verwendet. Damit erhält man beim Destillieren im Wasserstoffstrom über Zinkstaub auf Tonstückchen bei 380° den noch unreinen Kohlenwasserstoff D, der durch Chromatographie an Aluminiumoxyd in Petroläther und Hochvakuumsublimation rein erhalten wird. Der Kohlenwasserstoff, farblose Blättchen, die bei 216° schmelzen, ist gut löslich in Benzol, Äther und Aceton und wenig in Petroläther und Gasolin. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er nicht merklich aufgenommen und zeigt auch



keine charakteristische Farberscheinung. Mit Pikrinsäure konnte in Äthanol kein Pikrat erhalten werden. Durch Oxydation mit Dichromat in Eisessig wird der Kohlenwasserstoff in cis-Fluorenacendion (X) übergeführt. Dieses zeigt keine Empfindlichkeit auf Alkalien und bildet ein gut charakterisiertes Bis-phenylhydrazon.

Die Synthese des 10-Oxy-cis-fluorenacendions (VIII) lässt sich leicht auch in grösserem Masstabe präparativ durchführen (siehe Schluss des Versuchsteils). Bei der Kondensation von Ic mit II zu IV wird auf eine Umkristallisation verzichtet und dafür das Aromatisierungsprodukt III eingehender gereinigt. Ausserdem werden Verseifung und Ringschluss in einem Prozess mit konzentrierter Schwefelsäure bei 80° durchgeführt. Die Ausbeuten der einzelnen Stufen belaufen sich auf 90% und diejenige an VIII, auf angewandtes Ausgangsmaterial Ic und II berechnet, auf 65%. Da auch die Reduktion von VIII zum 10-Oxy-fluorenacen (IX) nach *Wolff-Kishner* praktisch quantitativ verläuft, ist somit ein brauchbares Verfahren zur präparativen Darstellung von IX gegeben.

Experimenteller Teil[1]).

4,6-Diphenyl-2-oxy-isophtalsäure-diäthylester (III): 20 g (0,1 Mol) Phenyl-benzoyl-acetylen (Ib)[2]) und 20 g (0,1 Mol) Aceton-dicarbonsäure-diäthylester (II)[3]) werden in 50 cm³ absolutem Äthanol gelöst und bei 40° unter Umschwenken mit einer Lösung von 2,3 g (0,1 Mol) Natrium in 30 cm³ absolutem Äthanol auf einmal versetzt. An der Einflußstelle entsteht sofort eine tiefrote Färbung unter Ausscheidung eines gelben Niederschlags. Man lässt bei Zimmertemperatur abkühlen und stellt anschliessend 2 Stunden in Eiswasser. Nach dem Abnutschen und Waschen mit eisgekühltem Äther wird auf Ton im Vakuumexsikkator getrocknet. Man erhält 16 g Natriumsalz des Kondensationsproduktes III, entsprechend 37,6% der Theorie.

Durch Zerlegen mit verdünnter Salzsäure unter Benzol, Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser erhält man nach Filtrieren über Aluminiumoxyd und Eindampfen ein gelbes Öl, das nur wenig zur Kristallisation neigt. Zur Bereitung von Impfkristallen versetzt man einen Teil dieses Öls mit wenig Äthanol und erwärmt auf 50°, bis sich alles gelöst hat. Durch Zusatz einer gleichen Menge 15-proz. wässeriger Kalilauge fällt das schwerlösliche Kaliumsalz IIIa in Form feiner, gelber Nädelchen beim Abkühlen aus. Dieses wird aus Äthanol umkristallisiert und wieder mit verdünnter Säure unter Äther zerlegt. Nach gründlichem Auswaschen mit viel Wasser, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels erhält man eine fast farblose Masse, die beim Anreiben mit Petroläther sofort kristallin wird.

---

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. — Durch die gütige Vermittlung der Herren Dr. *B. Wurzschmitt* und Dr. *W. Zimmermann* wurde es mir gestattet, die Mikroanalysen im analytischen Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a.Rh. unter Leitung von Herrn Dr. *B. Wurzschmitt* durchführen zu lassen, wofür ich bestens danke. Die Sauerstoffbestimmungen wurden direkt nach der Methode von *M. Schütze*, Z. anal. Ch. **118**, 241 (1939), im Mikroverfahren nach *W. Zimmermann*, Z. anal. Ch. **118**, 258 (1939) (siehe auch: *Pregl-Roth*, Quantitative Organische Mikroanalyse, Seite 75, Wien 1947), ausgeführt. Die Angaben der Ein- und Auswaagen ohne Wassermenge beziehen sich auf die Sauerstoffbestimmung.

[2]) *J. V. Nef*, A. **388**, 275 (1899).

[3]) Org. Synth. Collective Vol. I, 9, 232 (1932).

Zur Analyse wird das Zerlegungsprodukt des gereinigten Kaliumsalzes in Petroläther über Aluminiumoxyd filtriert, wonach die letzten Fraktionen ganz farblos sind. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 45° schmelzen sie scharf bei 57,5—58°. Farblose Prismen oder Nadeln, gut löslich in allen üblichen Lösungsmitteln ausser Petroläther und Gasolin; Eisen(III)-chlorid-Färbung in Äthanol braun-rot.

6,315; 5,839 mg Subst. gaben 16,963; 15,945 mg CO_2 und 3,170; 2,995 mg H_2O
5,868; 7,024 mg Subst. gaben 3,366; 3,808 mg CO_2

$C_{24}H_{22}O_5$	Ber. C 74,00	H 5,44	O 20,50%
(390,4)	Gef. ,, 73,30; 74,52	,, 5,61; 5,73	,, 20,90; 19,70%

3, 5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-dicarbonsäure-(2, 6)-diäthylester (IV): 52 g (0,25 Mol) Benzal-acetophenon (Ic)[1]) und 52,5 g (0,25 Mol) Acetondicarbonsäure-diäthylester (II) werden in 400 cm³ absolutem Äthanol gelöst und 1 cm³ Piperidin zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 36 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss bei 40° gehalten. Nach 14—16 Stunden beginnen aus der ockerfarbenen Lösung gut ausgebildete Nadeln auszufallen. Zum Schluss belässt man noch 6 Stunden in Eiswasser und saugt ab. Nach Waschen mit eiskaltem Äthanol, alkoholischer, verdünnter Essigsäure und Wasser erhält man 90 g (91%) farblose Nadeln vom Smp. 130—132°. Aus 350 cm³ Äthanol in der Siedehitze umkristallisiert: 78 g vom Smp. 132—133°. Farblose Nadeln, gut löslich in warmem Äthanol, wenig in verdünntem oder kaltem Äthanol; Eisen(III)-chlorid-Färbung in Äthanol: erst gelb, später orange.

Zur Analyse wurde dreimal aus 80-proz. Äthanol umkristallisiert und im Hochvakuum bei 100° 6 Stunden getrocknet.

6,647 mg Subst. gaben 17,970 mg CO_2 und 3,540 mg H_2O
6,560 mg Subst. gaben 3,632 mg CO_2

$C_{24}H_{24}O_5$	Ber. C 73,50	H 6,16	O 20,4%
(392,4)	Gef. ,, 73,77	,, 5,95	,, 20,1%

3, 5-Diphenyl-4-brom-cyclohexen-(2)-on-(1)-dicarbonsäure-(2, 6)-diäthylester (V): 1 g (0,04 Mol) IV in 30 cm³ Kohlenstofftetrachlorid und 0,45 g (0,04 Mol) N-Bromsuccinimid werden im Sonnenlicht ¼ Stunde am Rückfluss erhitzt. Die Reaktion tritt sofort ein. Das ausfallende Succinimid wird nach dem Abkühlen abgesaugt und das Lösungsmittel bei höchstens 40° im Vakuum auf einen Drittel eingedampft. Die ausgeschiedenen Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus wenig Chloroform-Petroläther bei 123—124° unter Bromwasserstoffentwicklung (in der zugeschmolzenen Kapillare bei 130°). Farblose Blättchen, gut löslich in Chloroform, Benzol, wenig in Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther; Eisen(III)-chlorid-Färbung in Äthanol gelb-orange.

Zur Analyse wurde 4 Stunden bei 40° im Hochvakuum getrocknet.

21,35 mg Subst. verbrauchten 2,36 cm³ 0,02-n. $AgNO_3$
$C_{24}H_{23}O_5Br$ (471,3) Ber. Br 17,00% Gef. Br 17,7%

Überführung von V in III. Mit wenig Pyridin auf dem Wasserbad ½ Stunde erhitzt, spaltet V leicht Bromwasserstoff ab. Nach üblicher Aufarbeitung und Filtrieren über Aluminiumoxyd erhält man III, das beim Animpfen unter wenig Petroläther sofort kristallisiert. Smp. 57°, Mischsmp. 57°.

Aromatisierung von IV zu III mit Brom in Essigester und Acetamid:

Für kleine Substanzmengen:

0,73 g IV und 0,5 g getrocknetes Acetamid in 10 cm³ trockenem, frisch destilliertem Essigsäure-äthylester werden mit einer Spatelspitze N-Bromsuccinimid als Katalysator versetzt; dann wird beim Sieden unter der Bromierungslampe mit Kohlendioxyd langsam Brom eingeblasen, bis das Gewicht um 0,25 g gestiegen ist. Nach etwa einer Stunde beginnt die Abscheidung von farblosen Nadeln der Additionsverbindung Bromwasserstoff-Acetamid. Man lässt erkalten, dekantiert von den Kristallen ab und nimmt in 50 cm³ Äther

[1]) Org. Synth., Collective Vol. I, 71 (1932).

auf. Nach Ausschütteln mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser und Trocknen über Natriumsulfat erhält man als Eindampfrückstand 0,65 g (88%) rotbraune, hochviskose Masse; sie wird in Petroläther aufgenommen und über Aluminiumoxyd filtriert. Der Durchlauf gibt insgesamt 0,410 g bromfreien Rückstand (61,5%), der mit III angeimpft unter Petroläther kristallisiert. Smp. 57°, Mischsmp. 57°.

Für grössere Substanzmengen:

In einem 500 cm³ Schliffkolben mit Rückflusskühler, durch den eine Kapillare von etwa 0,5 mm Durchmesser mit oben aufgesetztem Tropftrichter bis fast auf den Boden des Kolbens führt, löst man 39,25 g (0,1 Mol) IV und 30 g (0,5 Mol) getrocknetes Acetamid in 350 cm³ trockenem Essigester unter Sieden. Man gibt dann 0,5 g N-Bromsuccinimid dazu und setzt das Sieden unter der Bromierungslampe fort. Durch die Kapillare werden innerhalb von 7 Stunden 16 g (0,1 Mol) Brom, das mit 25 cm³ Essigester überschichtet ist, unter Vermeidung eines Überschusses zugegeben. Man reguliert so, dass das in der Kondensationszone verdampfende Brom in regelmässigem Strom in die Reaktionslösung eingeblasen wird. Nach 1½—2 Stunden setzt die Abscheidung der Additionsverbindung ein. Die Flüssigkeit kann dann oft lästig stossen und die Schliffverbindung lösen. Nach beendigter Reaktion lässt man am besten über Nacht stehen. Die Kristalle werden abdekantiert und mit 100 cm³ trockenem Essigester ausgewaschen. Die Essigesterlösung wird gründlich mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wieder Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Den nach dem Abdampfen des Essigesters im Vakuum verbleibenden Rückstand (38,5 g) löst man in 50 cm³ Äthanol bei 50° und gibt 11 g Kaliumhydroxyd in 50 cm³ Wasser dazu. Unter mehrfachem Umrühren kristallisiert in der Kälte — zum Schluss 2 Stunden in Eiswasser — das Kaliumsalz IIIa aus. Nach Abnutschen, Waschen mit kaltem 50-proz. Äthanol und Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man unter Aufarbeitung der Mutterlauge 33 g (77%) des leicht gelbgefärbten Kaliumsalzes. Die Natriumhydrogencarbonat-Auszüge ergeben beim Ansäuern nur eine schwache Trübung.

4,6-Diphenyl-2-(p-brombenzoyloxy)-isophtalsäure-diäthylester(III^b): 1 g Kaliumsalz IIIa und 0,590 g p-Brombenzoylchlorid in 20 cm³ absolutem Benzol blieben 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, wonach kolloides Kaliumchlorid ausgefallen war. Die Lösung wurde mit 50 cm³ Äther verdünnt, mit Wasser, verdünnter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingedampft. Man erhält 1,4 g Rückstand, der bei 165—170° schmilzt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol stieg der Smp. auf 173,5°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 170—180° Blocktemperatur und $5 \cdot 10^{-3}$ Torr sublimiert, Smp. 173,5—174°. Farblose Nadeln, gut löslich in Äther, Benzol, weniger in Äthanol, unlöslich in Petroläther.

6,380 mg Subst. gaben 15,140 mg CO_2 und 2,600 mg H_2O
5,682 mg Subst. gaben 2,670 mg CO_2
27,39 mg Subst. verbrauchten 2,35 cm³ 0,02-n. $AgNO_3$

$C_{31}H_{25}O_6Br$	Ber.	C 64,90	H 4,40	O 16,75	Br 13,95%
(573,4)	Gef.	„ 64,74	„ 4,56	„ 17,1	„ 13,9 %

4,6-Diphenyl-2-methoxy-isophtalsäure-diäthylester (IIIc): 10,7 g Kaliumsalz IIIa werden in 75 cm³ Äthanol unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 3,25 g Dimethylsulfat versetzt. Beim Abkühlen beginnt nach kurzer Zeit die Kristallisation farbloser Nadeln. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wird abgesaugt und mit kaltem Äthanol sowie Wasser gewaschen. Im Vakuumexsikkator getrocknet, ergeben sich 7 g (69,5%) farblose Nadeln vom Smp. 100°. Aus den Mutterlaugen lassen sich noch 2 g weniger reines Produkt mit Wasser ausspritzen.

Zur Analyse wurde 1 g Rohkristallisat in 50 cm³ Benzol gelöst, mit 15-proz. Kalilauge unter Wasserkühlung ausgeschüttelt, mit viel Wasser nachgewaschen, getrocknet und über eine 20 cm hohe Aluminiumoxydsäule filtriert. Die Spitzenfraktion wurde verworfen und der mit 200 cm³ Benzol eluierte Anteil dreimal aus wenig Äthanol umkristal-

lisiert. Smp. 101—102°. Farblose Nadeln, gut löslich in Äther, Benzol, wenig in Äthanol und Petroläther.

5,396 mg Subst. gaben 14,690 mg CO_2 und 2,955 mg H_2O
6,380 mg Subst. gaben 3,380 mg CO_2

$C_{25}H_{24}O_5$	Ber. C 74,22	H 5,88	O 19,80%
(404,4)	Gef. „ 74,30	„ 6,12	„ 19,3 %

4,6-Diphenyl-2-oxy-isophtalsäure (VI): 10,7 g Kaliumsalz IIIa werden 15 Stunden mit 100 cm³ 20-proz. methanolischer Kalilauge am Rückfluss verseift. Das ausgefallene, feinpulverige Kaliumsalz der Säure VI wird kalt abgesaugt und durch Aufkochen in Äther von Verunreinigungen befreit. Man treibt VI durch Ansäuern der Salzlösung in Äther und dampft nach dem Auswaschen ein. Den Rückstand löst man wieder in Natriumhydrogencarbonat-Lösung und schüttelt ½ Stunde mit Kohle. Nach dem Filtrieren isoliert man in üblicher Weise mit Äther. Durch Umkristallisieren aus Essigester-Gasolin ergeben sich 5,9 g (71%) farblose Nadeln von unscharfem Smp. 205—210° (unter Aufschäumen).

Zur Analyse wurde die Säure pulverisiert und im Hochvakuum 5 Tage bei 140° Blocktemperatur gehalten, wobei die letzten Verunreinigungen heraussublimieren und die Substanz in winzigen, nadeligen Aggregaten rekristallisierte. Die Säure schmolz dann bei 211—212° (Zers.). Farblose Nadeln, gut löslich in Eisessig, Essigester, wenig in Benzol und Petroläther. Eisen(III)-chlorid-Färbung in Äthanol dunkelviolett.

5,152 mg Subst. gaben 13,620 mg CO_2 und 2,025 mg H_2O
5,648 mg Subst. gaben 3,642 mg CO_2

$C_{20}H_{14}O_5$	Ber. C 71,85	H 4,22	O 23,95%
(334,3)	Gef. „ 72,14	„ 4,39	„ 23,4 %

4,6-Diphenyl-2-methoxy-isophtalsäure (VIa): 4,6 g IIIc werden mit 75 cm³ 15-proz. methanolischer Kalilauge in gleicher Weise wie IIIa verseift. Nach dem Eingiessen in 500 cm³ n. Salzsäure und Stehen über Nacht isoliert man 2,5 g (72%) Rohsäure VIa und 2,1 g nach dem Umkristallisieren aus Essigester-Petroläther; Smp. 230—231°.

Zur Analyse wird noch einige Male aus der gleichen Mischung umkristallisiert, bis der Smp. auf 236° (Zers.) gestiegen ist. Farblose Nadeln, Löslichkeit wie bei VI.

6,540 mg Subst. gaben 17,320 mg CO_2 und 2,750 mg H_2O
5,508 mg Subst. gaben 3,520 mg CO_2

$C_{21}H_{16}O_5$	Ber. C 72,37	H 4,63	O 22,97%
(348,3)	Gef. „ 72,27	„ 4,70	„ 23,2%

3,5-Diphenyl-phenol (VII): 0,5 g VI werden mit 1 g Glaspulver innig vermischt und im Sublimationsapparat bei 10 Torr langsam von 205° auf 230° erhitzt, wobei das Diphenylphenol VII heraussublimiert. Es wird in Äther aufgenommen, mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen und Eindampfen aus wenig Gasolin umkristallisiert. Moosartige Aggregate farbloser Nädelchen, Smp. 93°. Nach Hochvakuumsublimation bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr und 140° gut ausgebildete, nadelige Prismen vom scharfen Smp. 93,5—94°. Unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung; Eisen(III)-chlorid-Färbung in Äthanol negativ.

10-Oxy-cis-fluorenacendion (VIII): 1,4 g VI werden als lockeres Kristallpulver in 60 cm³ konzentrierte Schwefelsäure unter Wasserkühlung eingerührt. Man rührt noch 30—40 Minuten bei Zimmertemperatur, wonach die Lösung eine tiefrote Färbung angenommen hat. Beim Aufgiessen auf 300 g Eis fällt ein eigelber Niederschlag aus, den man abfiltriert und mit viel heissem, destilliertem Wasser auswäscht. Aus dem Waschwasser können 100 mg VI zurückgewonnen werden. Nach dem Trocknen bei 130° ergibt sich 1 g orangegefärbter Niederschlag vom unscharfen Smp. 300—305°, den man in siedendem Toluol umlöst. Orangefarbenes Kristallpulver vom Smp. 335—340°; durch Umkristallisieren aus Chlorbenzol steigt der Smp. auf 347—348°.

Zur Analyse wird zweimal im Hochvakuum bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr erst bei 160—170° Blocktemperatur eine hellgelbe Verunreinigung heraussublimiert und dann die Substanz bei 190° übergetrieben, Smp. 349°. Als Sublimationsrückstand bleibt oft eine leuchtend rote, lockere Masse.

Gelb-orange Nädelchen, gut löslich in warmen, hochsiedenden Lösungsmitteln, wenig in allen Lösungsmitteln in der Kälte. Zieht in warmem Pyridin gelöst auf Leinen, wird durch Alkalien leuchtend rot und durch Säuren wieder entfärbt.

6,351 mg Subst. gaben 18,692 mg CO_2 und 2,113 mg H_2O
5,637 mg Subst. gaben 2,429 mg CO_2

$C_{20}H_{10}O_3$	Ber. C 80,52	H 3,38	O 16,1%
(298,3)	Gef. „ 80,31	„ 3,72	„ 15,7%

10-Methoxy-cis-fluorenacendion (VIIIa): 4 g VIa werden in 300 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung eingerührt und noch 20 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt. Nach dem Zersetzen mit 300 g Eis verfährt man wie bei VIII. Nach dem Umlösen aus siedendem Chloroform ergeben sich 3 g (94%) schöne, gelbe Prismen vom Smp. 254—255°, die zur Analyse im Hochvakuum bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr und 170—180° Blocktemperatur sublimiert werden. Smp. 255°, feine, zitronengelbe Nädelchen, gut löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln, wenig in der Kälte, jedoch besser als VIII.

4,696 mg Subst. gaben 13,855 mg CO_2 und 1,500 mg H_2O
$C_{21}H_{12}O_3$ (312,3) Ber. C 80,8 H 3,88% Gef. C 80,51 H 3,57%

VIIIa durch Verätherung von VIII: 100 mg VIII werden in 2 cm³ Toluol und 2 cm³ Dimethyl-sulfat mit 100 mg Kaliumcarbonat am Rückfluss gekocht, bis die überstehende Lösung gelb geworden ist. Man nimmt in 200 cm³ Benzol auf und schüttelt mit verdünnter Kalilauge aus. Nach gründlichem Auswaschen trocknet man über Natriumsulfat und filtriert über eine 5 cm hohe Aluminiumoxydschicht. Das gelbe Filtrat wird eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Zitronengelbe Nädelchen vom Smp. 255°, Mischsmp. 255°.

Ätherspaltung von VIIIa: 100 mg VIIIa werden mit 2 g Pyridin-hydrochlorid in ein Reagenzröhrchen eingefüllt und dieses von der Mitte aus bis auf 30 cm ausgezogen. Man erhitzt im Metallbad ½ Stunde auf 230—240°, wobei unter Aufschäumen Reaktion eintritt. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure nimmt man in 500 cm³ Benzol auf und wäscht gründlich aus. Der rote Eindampfrückstand schmilzt bei 340—345°. Aus ihm erhält man durch dreimalige Hochvakuumsublimation eine gelb-orange Substanz, Smp. 348—349°, die mit VIII keine Depression ergibt.

9,12-Bis-phenylhydrazon des 10-Oxy-cis-fluorenacendions (VIII): 100 mg VIII werden in 75 cm³ Äthanol mit einigen Tropfen Eisessig und 100 mg Phenylhydrazin versetzt. Man erhitzt mehrere Stunden am Rückfluss, bis keine gelben Partikel mehr festzustellen sind. Den roten, kristallinen Niederschlag saugt man ab und wäscht mit wenig alkoholischem Eisessig und Alkohol. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Anisol und nochmals Amylalkohol erhält man dunkelrote Kristalle, die man mehrere Stunden im Hochvakuum bei 100° Blocktemperatur trocknet. Smp. 269—270° (Zers.).

4,970; 5,732 mg Subst. gaben 0,519; 0,603 cm³ N_2 (30°, 753 Torr; 30°, 753 Torr)
$C_{32}H_{22}ON_4$ (478,5) Ber. N 11,75% Gef. N 11,67; 11,75%

9,12-Bis-phenylhydrazon des 10-Methoxy-cis-fluorenacendions (VIIIa): Man erhält in gleicher Weise wie bei VIII hellrote Nadeln, die aus Anisol – Amylalkohol und nochmals Amylalkohol umkristallisiert werden. Rote Kristalle, die nach mehrstündigem Trocknen bei 100° im Hochvakuum bei 237—239° (Zers.) schmelzen.

5,165 mg Subst. gaben 0,529 cm³ N_2 (30°, 761 Torr)
$C_{33}H_{24}ON_4$ (492,6) Ber. N 11,38% Gef. N 11,55%

10-Oxy-cis-fluorenacen (IX): 1 g VIII wird in 50 cm³ Äthylenglycol mit 3 cm³ Hydrazinhydrat (100%) und 3 g Natrium 8 Stunden auf 190° Badtemperatur erhitzt. Die schwach gelbliche Lösung wird in 400 cm³ Wasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure

angesäuert. Man lässt über Nacht stehen, filtriert ab und wäscht gründlich mit viel warmem Wasser. Nach dem Trocknen bei 90° erhält man 0,88 g (97%) eines noch unreinen Produktes vom Smp. 180—190°. Dieses wird in wenig Benzol gelöst und mit Petroläther versetzt kurz mit Kohle aufgekocht und abfiltriert. Beim Eindampfen fallen dann plötzlich fast farblose Nadeln vom Smp. 203—205° aus. Nach dreimaliger Hochvakuumsublimation bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr und 160° Blocktemperatur schmilzt die Substanz bei 205° unter Braunfärbung. Schwach fleischfarbene Nadeln, gut löslich in Benzol, Äthanol und Aceton, wenig in Petroläther. Eisen(III)-chlorid-Färbung negativ; löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelb-roter Farbe und zeigt intensiv grüne Fluoreszenz.

5,470 mg Subst. gaben 17,775 mg CO_2 und 2,755 mg H_2O
5,428 mg Subst. gaben 0,876 mg CO_2

$C_{20}H_{14}O$	Ber. C 88,89	H 5,22	O 5,90%
(270,3)	Gef. „ 88,68	„ 5,36	„ 5,8 %

10-Acetoxy-cis-fluorenacen (IXa): 100 mg IX werden in 5 cm³ Acetanhydrid gelöst und 1 cm³ Pyridin zugesetzt. Die sich schwach erwärmende Lösung lässt man über Nacht stehen, wonach das Acetylderivat als schöne farblose Nadeln ausgefallen ist. Man saugt es ab und kristallisiert aus Aceton-Methanol mehrmals um, bis der Smp. auf 234—235° gestiegen ist. Zur Analyse wurde 4 Stunden im Hochvakuum bei 110° getrocknet. Smp. 235°; gut löslich in Benzol, Aceton, weniger in Äthanol und Methanol.

5,336 mg Subst. gaben 16,540 mg CO_2 und 2,488 mg H_2O
5,412 mg Subst. gaben 1,536 mg CO_2

$C_{22}H_{16}O_2$	Ber. C 84,65	H 5,16	O 10,25%
(312,3)	Gef. „ 84,59	„ 5,21	„ 10,3 %

cis-Fluorenacen (D): Man reduziert 10 g VIII in 200 cm³ Pyridin mit 10 g Zinkstaub unter Rückfluss durch Eintropfen von 100 cm³ 90-proz. Essigsäure während 2 Stunden. Die anfangs rote Lösung schlägt über eine grüne Fluoreszenz in Gelb um. Durch Eingiessen in 500 cm³ n. Salzsäure erhält man einen voluminösen, fast weissen Niederschlag, den man nach mehrstündigem Stehen auf einem Faltenfilter sammelt. Er wird mit 200 cm³ n. Salzsäure und anschliessend mit 1 l heissem Wasser ausgewaschen und bei 90° während 20 Stunden getrocknet. Ausbeute: 8 g vom unscharfen Smp. 170—180°.

Die so erhaltene Masse wird fein pulverisiert und grammweise der Zinkstaubdestillation bei 380° im Wasserstoffstrom unterworfen. Man sammelt die Sublimate in Benzol und schüttelt zur Entfernung von übergegangenem IX mit viel 5-proz. Natronlauge aus. Der Eindampfrückstand wird in Petroläther unter Sieden mit etwas Kohle versetzt und in mehreren Portionen noch heiss auf eine 25 cm hohe Aluminiumoxydsäule gegossen. Die ersten Filtrate sind noch schwach gelb gefärbt, während die späteren Fraktionen beim Eindampfen weisse, voluminöse Blättchen vom Smp. 215° ergeben.

Zur Analyse wird bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr und 140° Blocktemperatur sublimiert. Smp. 216°; farblose Blättchen, gut löslich in Benzol, Aceton, wenig in Petroläther, zeigen erst nach tagelangem Stehen in konzentrierter Schwefelsäure eine stahlblaue Färbung.

5,778 mg Subst. gaben 19,957 mg CO_2 und 2,972 mg H_2O

$C_{20}H_{14}$ (254,3)	Ber. C 94,45	H 5,55%	Gef. C 94,25 H 5,75%

cis-Fluorenacendion (X): 300 mg D werden in 75 cm³ Eisessig mit 3 g Natriumdichromat 20 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Danach hat sich ein goldgelber Niederschlag gebildet, den man nach dem Erkalten absaugt. Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen bei 100° ergeben sich 300 mg X, das unscharf bei 338—341° schmilzt. Aus siedendem Chloroform umgelöst: goldgelbe Blättchen vom Smp. 348—349°. Zur Analyse wird im Hochvakuum bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr und 195° Blocktemperatur sublimiert; Smp. 349—349,5°.

5,635 mg Subst. gaben 17,585 mg CO_2 und 1,812 mg H_2O
5,452 mg Subst. gaben 1,646 mg CO_2

$C_{20}H_{10}O_2$	Ber. C 85,12	H 3,54	O 11,34%
(282,3)	Gef. „ 85,16	„ 3,59	„ 11,0 %

9, 12-Bis-phenylhydrazon des cis-Fluorenacendions (X): Zu 100 mg X in 50 cm³ absolutem Äthanol gibt man 10 Tropfen Eisessig und 150 mg Phenylhydrazin. Nach 5stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad hat sich ein rötlicher Niederschlag gebildet, den man absaugt und zweimal aus Anisol-Amylalkohol (1:1) umkristallisiert. Zur Analyse wurde 2 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet: Orangerote Blättchen, Smp. 253—255° (Zers.).

5,436 mg Subst. gaben 0,549 cm³ N_2 (27°, 761 Torr)

$C_{32}H_{22}N_4$ (462,5) Ber. N 12,11% Gef. N 11,51%

Verfahren zur Darstellung grösserer Mengen 10-Oxy-cis-fluorenacendion:

1. Kondensation von Ic mit II zu IV: Aus einem Ansatz von 40 g Ic und 40 g II werden nach der gleichen Vorschrift wie oben 67 g (90%) eines Rohkristallisats vom Smp. 130—132° gewonnen.

2. Aromatisierung des Rohproduktes IV zu III: In einem 1-Liter-Schliffkolben werden die 67 g IV mit 50 g Acetamid in 600 cm³ Essigester und 0,5 g N-Bromsuccinimid sowie 27,5 g Brom unter den gleichen Bedingungen wie oben zur Reaktion gebracht. Den nach dem Abdampfen des Essigesters im Vakuum verbleibenden Rückstand versetzt man mit 50 cm³ getrocknetem Pyridin und erhitzt 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten saugt man vom Pyridinhydrobromid ab, wäscht mit etwas Benzol nach und nimmt das Filtrat in 500 cm³ Benzol auf. Diese Lösung wird dreimal mit 200 cm³ n. Salzsäure und dreimal mit ebensoviel Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird über eine 20 cm hohe Aluminiumoxydschicht filtriert und in einem 1-Liter-Kolben auf dem Wasserbad eingedampft, zum Schluss unter Vakuum. Man erhält 60 g (90%) eines sirupösen leicht gelbgefärbten Rückstandes, der im gleichen Gefäss weiterverarbeitet wird.

3. Ringschluss zu VIII: Der so erhaltene Sirup wird bei Zimmertemperatur mit 600 cm³ 90-proz. Schwefelsäure versetzt und kräftig turbiniert. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, erhitzt man möglichst rasch im Wasserbad auf 80° Innentemperatur und hält diese Temperatur unter kräftigem Rühren noch während 20 Minuten. Danach lässt man die tiefbraune Lösung abkühlen und giesst auf 2 kg zerstossenes Eis. Der eigelbe Niederschlag wird abgesaugt und mit 500 cm³ destilliertem Wasser gewaschen. Man kocht den Niederschlag noch 5mal mit der gleichen Menge Wasser auf und saugt jedesmal heiss ab. Nach dem Trocknen bei 110° schmilzt die Substanz bei 338—340°. Zur weiteren Reinigung teigt man zweimal mit 75 cm³ Toluol an und saugt scharf ab. Der so erhaltene gelbe Kristallkuchen wird zerkleinert und aus einer Filterhülse mit 250 cm³ Toluol unter Sieden umgelöst. Nach 20 Stunden können 20 g und nach weiteren 20 Stunden noch 17 g eines eigelben Niederschlages abgesaugt werden. Ausbeute: 37 g (80% d.Th.) vom Smp. 348—349°.

Zusammenfassung.

1. Es werden die 5 möglichen isomeren Indeno-fluorene entsprechend der Stellung ihrer Methylene gekennzeichnet und für die angularen die Bezeichnung Fluorenaphene, für die linearen Fluorenacene nebst einer eindeutigen Bezifferung eingeführt.

2. Die Synthese des Indeno-(2′,1′:2,3)-fluorens (cis-Fluorenacen), ausgehend von Chalkon und Aceton-dicarbonsäureester, wird beschrieben.

3. Ein Aromatisierungsverfahren für empfindliche Cyclohexenderivate mittels Brom wird mitgeteilt und am 3,5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-dicarbonsäure-(2,6)-diäthylester erfolgreich durchgeführt.

Chemisches Institut der Universität Freiburg. (Schweiz).